

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-064525

(43)Date of publication of application : 19.03.1991

(51)Int.Cl.

D01F 9/145
D01F 9/14

(21)Application number : 01-197291

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1989

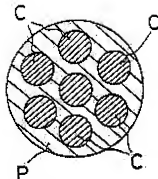
(72)Inventor : HAYASHI KIYOHIDE

(54) PRODUCTION OF PITCH-BASED CARBON YARN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high performance carbon yarn having a small diameter by subjecting carbonaceous pitch and thermoplastic polymer to melt spinning so as to make exposed surface of the polymer, removing the polymer before or during infusibilizing the pitch and carbonizing or graphitizing the pitch.

CONSTITUTION: Carbonaceous pitch C and a thermoplastic polymer P are subjected to melt spinning using a melt spinning device equipped with a conjugate spinning nozzle so as to make at least partially exposed surface of the thermoplastic polymer P and before infusibilizing the pitch part C or during infusibilizing treatment, the thermoplastic polymer part P is removed, the residual pitch part C is carbonized or graphitized and spun without causing end breakage to give pitch-based carbon yarn having preferably $\leq 60 \mu\text{m}^2$ cross-sectional area, $\geq 300 \text{kgf/mm}^2$ strength and $\geq 30,000 \text{kg/mm}^2$ modulus of elasticity.



日本国特許庁(JP)

特許出願公開

公開特許公報(A) 平3-64525

Int.Cl.⁵

発明番号

庁内整理番号

公開 平成3年(1991)3月19日

D 01 F 9/145
9/14

511

7189-4L
7189-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

発明の名称 ビッチ系炭素繊維の製法

特 願 平1-197291

出 願 平1(1989)7月28日

発 明 者 林 浩 秀

滋賀県大津市望田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
研究所内

出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

代 理 人 弁理士 植木 久一

明 細 書

1. 発明の名称

ビッチ系炭素繊維の製法

2. 発明請求の範囲

(1) 複合紡糸ノズルを備えた溶融紡糸装置を用い、炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出する様に溶融紡糸し、得られた紡糸体におけるビッチ部分を不融化処理する前もしくは不融化処理中に、移動糸体から熱可塑性ポリマー部分を除去し、次いで残されたビッチ部分を炭素化乃至炭素化するのを特徴とするビッチ系炭素繊維の製法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、炭素質ビッチを原料とするにもかかわらず優れた溶融紡糸性を示し、しかも高強度の炭素繊維の製造に有用なビッチ系炭素繊維の製法

クリルロニトル(PAN)を原料として製造されてきた。しかしPAN系の炭素繊維は製造コストが高く汎用性に欠けるため、比較的低価に製造することのできる炭素質ビッチ系炭素繊維が注目され、その性能向上を目的として多くの研究が進められている。たとえば特公昭54-18180号公報や特開昭58-18421号公報には、先ず炭素質ビッチを使用し、これを溶融紡糸した後不融化および炭素化乃至炭素化処理する方法が開示され、また特開昭59-53717号公報や特開昭60-229520号公報には、ビッチ系炭素繊維の横断面における積層の配列を制御することにより、強度や弾性率を高める方法が開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしビッチ系炭素繊維の製造においては、特に溶融紡糸工程で、ポリエステルやナイロン等を溶融紡糸する場合には、ビッチ系炭素繊維の製造に

特開平 3-64525(2)

こうした問題は、炭素質ビッチの炭素性および熔融能力がポリエステル等と比べて低く、しかもビッチ融解が緩慢であるところから生じるものと考えられる。

炭素繊維の性能を高めるには、PAN系炭素繊維で確認されている様に、熔融前処理の工程を小さくすることが最も有効な手段であると考えられており、このことはビッチ炭素繊維を製造する場合にもそのまゝ当てはまる。ところが炭素質ビッチは前述の如く結晶安定性が悪く、熔融前処理工程で熔融化することが困難であるので、熔融処理による性能向上は事実上期待できない。

本発明はこの様な状況に着目してなされたものであって、その目的は炭素質ビッチを原料とする熔融紡出糸の熔融処理を促進し、それにより高性能ビッチ炭素繊維を得ることのできる装置を確立しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決することのできた本発明に係る装置とは、複合紡糸ノズルを備えた熔融紡糸装置

を具備し、炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出する様に熔融紡糸し、得られた紡糸体におけるビッチ部分を不融性処理する前もしくは不融性処理中に、該紡糸体から熱可塑性ポリマー部分を除去し、次いで残されたビッチ部分を炭素質乃至黒炭化するとともに堅固性を有するものである。

〔作用〕

本発明を実施するに当たっては、複合紡糸ノズルを備えた熔融紡糸装置を使用し、まず炭素質ビッチと熱可塑性ポリマーを、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が表面に露出する様に熔融紡糸する。即ちこの熔融紡糸工程で使用される複合紡糸ノズルとは、たとえば第1図(A)～(C)に示す様な横断面形状の複合繊維を熔融紡糸し得る様に構成されている。第1図(A)は炭素質ビッチCと熱可塑性ポリマーPが横断面において島型に複合されたものを示し、第1図(B)は炭素質ビッチCと熱可塑性ポリマーPがサイドバイサイド型の異形タイプ(十字型)に複合化されたものを示

3

4

し、第1図(C)はもっとも単純なサイドバイサイド型のものを示す。尚図示した熔融紡出繊維の横断面形状はその代表的な例を示しただけのものであり、複合紡糸ノズルの構造を変えることにより、紡出繊維の横断面形状に適宜変更することができる。但し何れの場合においても、複合紡出繊維を形成する熱可塑性ポリマーの少なくとも一部を繊維表面に露出させておかなければならず、これは、その複合紡出繊維から熱可塑性ポリマーを除去する為に欠くことのできない要件となる。

尚本発明では、上記の様にして得た複合紡出繊維における炭素質ビッチCの部分を不融化する前もしくは不融性処理中に、熱可塑性ポリマーPの部分を化学的処理もしくは熱処理等の手段によって除去する。該熱可塑性ポリマーPの除去を、不融性処理前に実施する場合、熱ポリマーPのみを溶解し得る薬剤を用いた化学的処理が主

と、第2図(A)～(C)に示す如く複合紡出繊維における炭素質ビッチPのみが残されることになり、得られるビッチ繊維は複合紡出繊維に比べて複雑なものとなる。従ってこれを炭素質乃至黒炭化処理すると、即場で性能の卓越したビッチ炭素繊維を得ることができる。しかも再熔融工程では、炭素質ビッチCは熔融紡糸性の優れた熱可塑性ポリマーPとの複合状態で紡糸されるので、紡糸状態は非常に安定しており、糸切れや糸むら等も殆んど起こらない。また本発明では、前述の如く再熔融後に熱可塑性ポリマーPを除去することによりビッチ繊維は著しく強硬状態と取出されるので、熔融紡出糸自体はそれほど強硬化する必要がなく、これも再熔融糸安定性を高めるのに役立つ。特に島型の複合紡糸ノズルを用いた場合は、熔融紡出繊維の直径に対してビッチ繊維の直径を相当に小さくすることができるので、

特開平 3-64525(3)

状)を捉えることによってビッチの断面形状を自由に捉えることができ、様々な断面形状の複合ビッチ系炭素繊維を得ることができる。

本発明で用いられる炭素質ビッチとしては、溶融紡糸の可能なものであればどのようなものであってもよく、石油系ビッチ、石炭系ビッチ、化学系ビッチ等がすべて使用可能である。石油系ビッチとしては、石油精製工程で得られる種々の残渣、たとえば蒸留残渣、接触分解残渣、水裂反応残渣等が例示される。また石炭系ビッチの代表的なものは、石炭炭化により得られるコールタールビッチであり、 α -ビッチューメン、 β -ビッチューメン、 γ -ビッチューメンあるいは化成カーボン等が例示される。化学系ビッチとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンあるいは塩化ビニルなどの高分子物質を分解したときに生成する残渣ビッチもしくは合成炭ビッチ等が例示される。これらのビッチは、常法に従って炭素化したり、あるいは加熱して光学異方性を与える等の改質処理を施したものであっても妨害されない。

7

マへの種類、炭素繊維の目標仕様(径)や断面形状等に応じてその形状やランド長を調整すればよく、紡糸条件等も紡糸原料の性状や組合せ等を考慮しつつ適正にコントロールすればよい。

次に複合紡糸用繊維から熱可塑性ポリマーを除くするための原則としては、熱可塑性ポリマーの種類に応じてこれを選択的に溶解除去し得る薬剤が使用され、具体的なものとしてはトリクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、アセトン等が例示される。またこの除去が、炭素質ビッチを不融炭処理するなどの態を利用した熱分解によって行なわれ得ることも先に述べた通りである。不融炭処理後炭化乃至黒炭化するときの条件は従来例と格別異なるものではなく、炭酸酸性雰囲気下で1800〜2400℃に加熱することによって行なわれ、この処理によって繊維のビッチ系炭素繊維が得られる。尚本発明によって得ら

次に熱可塑性ポリマーとしては熱可塑性で帯融紡糸の可能なものであればどのようなポリマーであってもよく、たとえばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリアミド系、ポリアスチレン系の如き種々のポリマーが使用可能であり、必要により2種以上のポリマーをブレンドしたものであってもよい。この熱可塑性ポリマーに望まれる特性は、適度の融点と帯融紡糸を有すること、薬剤に対する溶解り又は分散性あるいは熱分解性(即ち溶融紡糸後の除去容易性)であり、その炭化や帯融、炭化点等は組合せて使用される炭素質ビッチの特性に応じて適定すればよい。

本発明で使用する炭素超糸ノズルとしては、前述の如くサイドバイサイド型、複合型のほかプロック型等があり、これらは5種以上の原料を同時に吐出させて複合繊維を製造する紡糸ノズルとして知られており、本発明ではこれら公知のノズルをそのまま又は適宜設計変更して利用することができる。該ノズルの具体的設計に当たっては、使用する炭素質ビッチおよび熱可塑性ポリ

8

マーが最も有効に發揮される径、従来例では得ることのできなかった断面面積80 μm^2 以下、より好ましくは60 μm^2 以下の細繊維が得られる様な条件を設定した場合であり、それにより強度が300 kgf/mm^2 以上、伸び率が3000 kgf/mm^2 以上といった、PAN系炭素繊維に匹敵しあるいはこれを上回る強度および伸び率をもったビッチ系炭素繊維を得ることができる。

【実施例】

実施例1

モノリン系溶分(Q1)が2.9%、炭化点が320℃であるメソフェーズビッチと、炭化点が95℃のポリスチレンを溶解し、サイドバイサイド型の複合紡糸ノズルを用いて複合溶融紡糸を行ない、第1図(c)に示す断面形状の複合紡糸繊維を得た。モノズルオリフィス数は100個、寸法は0.4 mm^2 であり、吐出量はビッチ、ポリスチ

特開平 3-64525(4)

を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ で40分間加熱して不酸化処理し、この工程で同時にポリスチレンを分岐除去した。残された不酸化ビッチ層を引き離して 1500°C で10分間炭化処理し、厚厚半月状断面をもったビッチ系炭素繊維を得た。

60分間の溶融紡糸系で糸切れは1根も起こらず、引取速度も良好であった。また得られたビッチ系炭素繊維の横断面は約 $30 \mu\text{m}^2$ であって非常に小さく、強度は $300 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、伸度は 1.1% 、弾性率は $25000 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ で何れも極めて良好であった。

比較例1

実施例1で用いたのと同じメソフエーズビッチを、孔径 0.3 nm のオリフィス100個を有する結晶ノズルを用いて、オリフィス1孔当たり 0.1 g /分の速度で吐出し溶融紡糸を行なった。紡糸速度は $335 \text{ m}/\text{分}$ 、引取速度は $500 \text{ m}/\text{分}$ とした。

得られたビッチ繊維を、実施例1と同じ条件で

不酸化処理および炭化処理し、平均径 $1.2 \mu\text{m}$ （横断面積： $113 \mu\text{m}^2$ ）のビッチ系炭素繊維を得た。

このとき60分間の溶融紡糸工程で10回の糸切れが起こった。また得られた炭素繊維の物性は、強度： $290 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、伸度： 1.1% 、弾性率： $25000 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ であり、実施例1で得た炭素繊維に比べて強度および弾性率は著しく劣るものであった。

実施例2

実施例1で用いたのと同じメソフエーズビッチとポリスチレンを使用し、泡盛型複合紡糸系ノズル（オリフィス数：10個）を用いて複合溶融紡糸を行なった。このときビッチを炭成分、ポリスチレンを樹脂成分とし、炭成分はオリフィス1孔当たり 25 ml とし、吐出量は泡・樹脂分いずれについても $0.5 \text{ g}/\text{分}$ 、紡糸速度は $335 \text{ m}/\text{分}$ 、引取速度は $500 \text{ m}/\text{分}$ とした。

得られた複合紡糸繊維を $2000 \sim 2500^\circ\text{C}$ で40分間加熱することにより、ビッチ部分の不

1 1

1 2

化とスチレン部分の分解除去を行ない、引き離して 1500°C で10分間炭化処理してビッチ系炭素繊維を得た。

このとき、60分間の溶融紡糸工程で糸切れは全く起こらず、また得られた炭素繊維の平均径は $1.8 \mu\text{m}$ と極めて粗大であり、その物性は、強度： $360 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、伸度： 0.8% 、弾性率： $35000 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ で何れも優れた値を示した。

比較例2

実施例2で用いたのと同じメソフエーズビッチを使用し、孔径 0.3 nm のオリフィス200個を有した溶融紡糸ノズルより、オリフィス当たり 0.1 g /分の吐出量で該ビッチの溶融紡糸を行なった。紡糸速度は $335 \text{ m}/\text{分}$ 、引取速度は $500 \text{ m}/\text{分}$ に設定した。

得られたビッチ繊維を、実施例2と同じ条件で不酸化処理および炭化処理し、ビッチ系炭素繊維

得られた炭素繊維の糸径は $1.2 \mu\text{m}$ と太径であり、その物性は強度： $290 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 、伸度： 1.1% 、弾性率： $25000 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ で、実施例2で得た炭素繊維に比べて強度、弾性率共に著しく劣るものであった。

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、その効果を要約すると次の通りである。

- ① 溶融紡糸系は溶融力および曳糸性の優れた超可塑性ポリマーとの複合状態で行なうことができるので、紡糸安定性がよく糸切れや糸むら等が起こらない。また溶融紡糸後超可塑性ポリマーの除去により繊維純化することができるので、溶融紡糸工程でほぼ直接純化する必要がなく、これも紡糸安定性を高めるのに有効に作用する。
- ② 超可塑性ポリマーを除去した後のビッチ繊維は

特開平 3-64525 (5)

4. 図面の簡単な説明

第1図(A)、(B)、(C)は複合樹脂形成して得られる複合樹脂の断面図形状を示す第1図、第2図(A)、(B)、(C)は上記複合樹脂から熱可塑性ポリマーを除去して得られるビッチ樹脂の断面図形状である。

C…炭素質ビッチ P…熱可塑性ポリマー

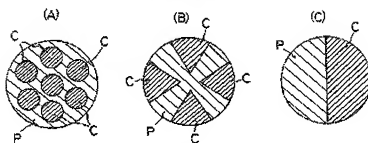
出願人 東洋紡績株式会社

代理人 弁理士 越来久



15

第1図



第2図

